

大気圧プラズマ CVD 法を用いた有機物層形成による 蛍光イットリウムナノ粒子の高機能化

Modification of Yttrium Oxide Nanophosphors by Atmospheric Pressure Plasma

東理大院・基礎工・材料工¹, 東理大・総研院・IFC², 阪大工³

[○](M2)関谷 健太¹, 上村真生^{1,2}, 曾我公平^{1,2}, 北野勝久³

Dept. Mater. Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Sci.¹, IFC, Tokyo Univ. of Sci.², Eng. Osaka Univ.³

[○](M2)Kenta Sekiya¹, Masao Kamimura^{1,2}, Kohei Soga^{1,2}, Katsuhisa Kitano³

E-mail: sekiya@sogalabo.jp

希土類含有酸化イットリウムナノ蛍光体 (Y_2O_3 NPs) は、生体組織への透過性が高い近赤外 (NIR) 光波長域で励起・発光が可能なることから、生体深部の蛍光イメージング用プローブへの応用が期待されている¹⁾。しかしながら、 Y_2O_3 NPs はウェットプロセスの過程や大気保管中において水や二酸化炭素と反応することで、粒子表面に蛍光を示さない炭酸水酸化物 ($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$) の不純物層形成が問題となっている²⁾。この問題を解決するため、我々はこれまでに、 Y_2O_3 NPs 表面に He-CH_4 混合ガスの大気圧プラズマで化学蒸着することにより有機物層を形成し、 Y_2O_3 NPs 表面の耐酸性を向上させることに成功している。しかしこの方法では、粒子表面が疎水性のため、親水性の生体機能性高分子による表面修飾が必要となる。そこで、耐酸性が付与された有機物層を有する Y_2O_3 NPs 表面にドライプロセスでアミノ基を導入することができれば、蛍光強度を損なうことなく生体機能性高分子を化学結合で固定し、血中のような生体内環境下での分散安定性の付与が期待できる。本研究では平面基板上への既往方法³⁾を参考にし、 Y_2O_3 NPs の表面を He-CH_4 混合ガスと He-N_2 混合ガスでプラズマ処理を行うことにより、 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 層の形成を抑制し、さらに生体機能性高分子と化学結合が可能なアミノ基を粒子表面に導入することを目的とした。

均一沈殿法を用いて作製した粒径 80 nm の Y_2O_3 NPs (Yb:1.0 mol%, Er: 0.75 mol%) を、振動装置付きの DBD プラズマ装置 (20 kV, 10 kHz, 5 ns) により He-CH_4 ガスでプラズマ処理 (60 分) を行った後、 He-N_2 ガスでプラズマ処理 (60 分) を行った。また比較対象として、ウェットプロセスによって耐酸性を向上させたポリエチレングリコール (PEG) 修飾 Y_2O_3 NPs を作製した²⁾。赤外吸収スペクトルとニンヒドリン反応により粒子表面に形成された物質に含まれる官能基と結合を評価した。さらにプラズマ処理前後の Y_2O_3 NPs の NIR 蛍光 ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 1550$ nm) 強度測定することで、表面修飾による発光強度の変化を評価した。

FT-IR 測定の結果、プラズマ処理によって $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 層の炭酸基や水酸基が減少し、 CH_2 , CH_3 基の吸収が増大した。また、ニンヒドリン反応により粒子上へのアミノ基の導入が確認されたことから、 Y_2O_3 NPs にプラズマ処理を行うことで粒子表面の炭酸基や水酸基が除去され、アミノ基を有する有機物層が形成されていることがわかった。さらに各試料の NIR 蛍光を測定したところ、プラズマ処理によって、 Y_2O_3 NPs の発光強度が約 80% 増大することが明らかとなった (Fig. 1)。

以上の結果から Y_2O_3 NPs に対して He-CH_4 混合ガスおよび He-N_2 混合ガスでプラズマ処理を行うことで、アミノ基を有する有機物層を形成し、 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 層の分解によって NIR 蛍光強度が増大したことが明らかになった。さらに今後、 Y_2O_3 NPs に導入したアミノ基に生体機能性高分子を結合させることで、生態環境下でも安定に使用可能な蛍光イメージング用プローブへの応用が期待される。

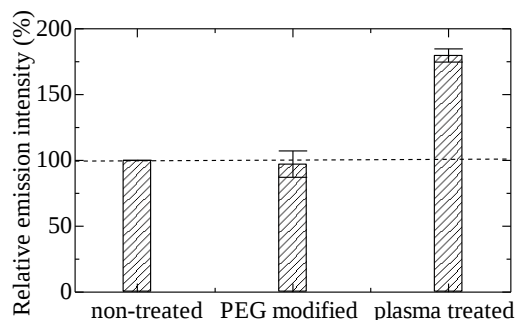


Fig. 1 Relative NIR emission intensities of the Y_2O_3 NP samples before and after plasma treatment [$\lambda_{\text{ex}} = 980$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 1550$ nm].

- 1) D. Jaque *et al.*, *Adv. Opt. Photonics.*, **8** (2016) 1-103.
- 2) E. Hemmer *et al.*, *Nanoscale*, **5** (2013) 11339.
- 3) C.P. Klages *et al.*, *Journal of Adhesion Science and Technology.*, **24** (2009) 1167-1180.